Fig.-8 Chromatograms of reaction products of methyl crotonate with bromoacetonitrile in the presence of mercuric acetate.

[V] が, ビニル 酢酸メチルの相当する中間 ラジカル [VII] より共役安定化されており, ラジカル 反応性が小さいことを示している。

3.3 金属塩存在下のクロトン酸メチルの反応

Table-3 および Fig.-8 はクロトン酸メチルに対して 20 mol% の金属塩共存下反応させた場合の結果である。これらの金属塩はいずれも 炭素-炭素二重結合 との親和性の大きい塩⁹⁾ であるが, 特に配位性の大きい塩化パラジウムの場合は金属塩を加えない場合に比べ, 付加体の生成量が著しく低下し, γ -ブロム体 および α -ブロム体の生成量と付加体生成量の比が増大し, 塩化パラジウムの配位が二重結合への付加反応を抑制していることを示している。

表中 “ α ”-ブロム体は 3.1 のビニル酢酸メチルの 120

°C の反応における “ α ”-ブロム体と同一保持時間を示すが, 微量のため分取および確認ができず, 3.1 との比較より推定したものであり, “ α ”-ブロム体として示した。炭素-炭素二重結合に塩化パラジウムが配位して二重結合が異性化後 α -ブロム化の起こる過程は, 共役系の切断反応を含むので一般に困難であるが, 辻ら⁶⁾ は塩化アリルと塩化パラジウムとの錯体と一酸化炭素の反応でビニル酢酸誘導体を得ているので, α -ブロム化の起こる可能性はないとはいえないが, “ α ”-ブロム体がブロムクロトン酸メチルのほかの異性体であるなどの可能性もあり, これらの詳細は次報で検討の予定である。

本研究は大協和石油化学株式会社からのご援助によるところが大きい。記して謝意を表する。(昭和 40 年 10 月日本化学会東海支部大会油化学研究発表会講演)

(昭和 40 年 9 月 20 日受理)

文 献

- 1) C. Wolling, E.S. Huyser, “Organic Reaction” p. 91 (1963) John Wiley Sons. Inc.
- 2) E. Rietz, “Organic Synthesis” Col Vol. 3, p. 851. (1955), John Wiley Son. Inc.
- 3) W.J.Aieler, J. Bello, *J. Org. Chem.*, **20**, 525 (1955)
- 4) L. Mandelccrn, E. Steacie, *Can. J. Chem.*, **32**, 474 (1955)
- 5) 市川, 石油学会誌, **7**, 710 (1964).
- 6) J. Tsuji, J. Kiji, S. Hosaka, *Tetrahedron Letters*, 605 (1964)

揚物油の加熱による着色に関する研究 (第 2 報)

リノール酸メチルの加熱による着色とその機構について

向 井 明・山 本 巖・太田 静行

味の素株式会社中央研究所食品研究部 (川崎市鈴木町)

Studies on Colour Development of Frying Oils during Heating. II.

Mechanism of Colour Development of Methyl Linoleate

Akira MUKAI, Iwao YAMAMOTO and Shizuyuki ŌTA

Food Research Division, Central Research Laboratories, Ajinomoto Co., Inc.

(Suzuki-chō, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

The aim of this study was to elucidate the mechanism of colour development in frying oils. Methyl linoleate was selected as the typical model component of frying oil. The sample was heated for 8 hr at 200°C and the time dependence of chromaticity and characteristic changes were determined. The severer changes were observed in methyl linoleate than in soybean oil. The highly coloured sample was divided into five fractions by the urea adduct method, then above mentioned measurements were made for each fraction. In addition to the above mentioned analyses, the composition and mean molecular weight of the compounds which did not give the urea adduct were determined and the

presence of cyclic structure was identified. As a result it was found that isolated *cis* double bonds isomerized to *trans* double bonds by heating, and simultaneously the *cis-trans* and *trans-trans* conjugation of the isolated double bonds followed. In the highly coloured fractions, isolated *trans* and *trans-trans* conjugated double bonds were predominantly observed. Dimerization and trimerization occurred accompanying the formation of carbonyl, hydroxyl and epoxy groups. The coloured materials which were composed of partly cyclic dimers and trimers were concentrated in the fraction which did not give the urea adduct. It was surely established that the polar dimer, which contained oxygens, exhibited deeper red colour.

1 緒 言

前報¹⁾では大豆油を加熱したときの着色機構に関して、エポキシおよびカルボニル基が共役ジエン結合と共役位置にあって呈色に強く関与していると考えられることを報告した。しかし大豆油は比較的複雑な脂肪酸構成であるため着色機構のこれ以上の検討のためには大豆油よりも構造の簡単な既知物質を基質とすることが望ましいと思われた。本報では基質にリノール酸メチルを用いて加熱着色の機構を調べた結果について報告する。

2 実 験

2.1 リノール酸メチルエステルの調製法と加熱方法

リノール酸メチルエステルはサフラワー油から別報⁴⁾と同じく Keppler ら²⁾, Johnson ら³⁾の方法に従って調製した。このようにして得たリノール酸メチルエステルの特数を Table-1 に示した。ガスクロマトグラフィー分析 (カラム PEGS 30%/"ダイヤソリッドH", 内径 4 mm, 長さ 75 cm, N₂ 20 ml/min, H₂ 40 ml/min) によるとごく微量のオレイン酸メチルとリノレン酸メチルを不純物として含有していた。このリノール酸メチル 500 g を第 1 報¹⁾と同様にして内径 17 cm の "パイレックス" ガラス製揚子ベを使って 200°C で加熱し着色および諸特数の経時変化を調べた。

2.2 リノール酸メチル加熱時の特徴変化

2.1 で記したようにしてリノール酸メチルを 8 hr 加熱して特数の経時変化を調べた。酸価, ヨウ素価 (Wijs 法), ケン化価, 共役ジエン酸含量の測定は A.O.C.S.の方法で, またカルボニル価はヒドロキシルアミン塩酸塩を使う Kummerow ら⁵⁾の方法で, 水酸基価は 3,5-ジニトロベンゾイルクロリドを使う Robinson ら⁶⁾の方法に従って, エポキシ価は塩酸法に基づいた Organic Analysis の方法⁷⁾に従って測定した。加熱各時間に測定した特数値を Table-1 に, また特数変化を Fig.-1,2 に示した。

2.3 リノール酸メチルエステル加熱時の着色変化

上述の方法で加熱したリノール酸メチルの着色変化を第 1 報¹⁾と同様にして東芝製精密型光電色沢計を使い, 25 mm セルを使用して測定した。色度測定結果を, Table-2 にまた XYZ 色度の経時変化と *y* 値 (比視感

Table-1 Characteristics of methyl linoleate vs time.

Heated time (hr)	0	2	4	6	8
A.V.	0.10	0.43	0.76	0.89	1.48
Carbonyl V. (m eq/kg)	151.4	324.2	349.4	431.6	552.8
I.V.	169.8	152.2	145.1	126.8	115.7
OH.V. (%)	0.00	0.39	0.54	0.56	0.67
Epoxy V. (%)	0.00	0.23	0.32	0.44	0.56
S.V.	189.1	192.8	195.3	195.5	200.4
Conj. diene (%)	1.03	6.54	6.45	9.84	10.15

Table-2 XYZ and lovibond chromaticity of methyl linoleate vs time.

Chromaticity	XYZ chrom. (25 mm cell)			Lovibond chrom. (1 in)			
	Y	x	y	B	Y	R	N.T.
Heated time (hr)							
0	96.11	0.314	0.327	0.0	0	0.0	0.0
1	92.99	0.317	0.326	—	—	—	—
2	87.68	0.310	0.339	0.0	1	0.0	0.0
3	90.66	0.335	0.398	—	—	—	—
4	82.89	0.373	0.423	0.0	5	0.0	0.0
5	77.56	0.405	0.464	—	—	—	—
6	70.28	0.447	0.474	0.0	20	0.9	0.0
7	63.12	0.469	0.472	—	—	—	—
8	57.22	0.487	0.472	0.0	40	2.0	0.1

Table-3 Characteristics of heated methyl linoleate reduced with NaBH₄ and NaLiH₄.

Characteristic		NaBH ₄ reduced	LiAlH ₄ reduced
A.V.		0.52	0.50
Carbonyl V. (m eq/kg)		108.9	117.1
I.V.		116.8	126.8
OH.V. (%)		0.88	5.71
Epoxy V. (%)		0.47	0.14
S.V.		191.0	—
Conj. diene (%)		8.69	7.17
Conj. triene (%)		0.00	0.00
Chromaticity	25 mm cell	Y	74.30
		x	0.445
		y	0.450
	10 mm cell	Y	80.56
		x	0.390
		y	0.429

Fig. 1 Relation of carbonyl, iodine, saponification value and conj. dien (%) vs time.

Fig. 2 Relation of acid, hydroxyl, epoxy value vs time.

度)の経時変化を Fig. 3 に示した。

2.4 リノール酸メチルエステル加熱物の還元による退色

2.1 の方法で得た 200°C で 8 hr 加熱したリノール酸メチルはかなり着色したものであるが、その着色は前報の大豆油の着色とよく似たものである。この着色物質の性質を調べるために第 1 報と同様に Frankel らの方法⁸⁾で水素化アルミニウムリチウムでまた Chaikin らの方法⁹⁾で水素化ホウ素ナトリウムで還元し、XYZ 色度を測定した。XYZ 色度測定は試料量の関係で水素化ホウ素ナトリウム還元物は 10 mm および 25 mm セルを使

Fig. 3 Relation of chromaticity and y vs time, and chromaticity of reduction products.

い、水素化アルミニウムリチウム還元物は、10 mm セルを使用した。各還元物の XYZ 色変と特数を Table 3 に、また色度座標を Fig. 3 に示した。

3 リノール酸メチルエステルの加熱着色機構の検討

3.1 加熱リノール酸メチルエステルの尿素分別

2.1 の方法で 200°C、7 hr 加熱して着色したリノール酸メチルについて、その着色部を濃縮するため J.G. Keppler らの方法²⁾に従って尿素付加分別を行なった。7 hr 加熱したリノール酸メチルの諸特数は酸価 1.76、ヨウ素価 113.7、ケン化価 198.7、カルボニル価 492 (meq/kg)、水酸基価 1.00(%)、エポキシ価 0.48(%)、共役ジエン量 8.85(%)、残存リノール酸メチル量 41.62% であった。以下この試料を加熱着色リノール酸メチルと呼ぶことにする。尿素分別はつぎのようにして行なった。すなわち、加熱着色リノール酸メチル試料 150 g をメタノール 1127 ml に溶解し、これに尿素 149 g を加えて溶解し、-5°C で一夜放置した後析出した結晶をロ別し、分別した結晶は -5°C に冷却したメタノール 38 ml で洗い、ついで分離した結晶を水に溶解後付加物をエーテルで抽出し、水洗後無水ボウ硝で乾燥してからエーテルを減圧下、窒素通気下に留出して第 1 回付加物 18.0 g を得た。ロ液にメタノール洗液を加えてこれに尿素 123 g を添加し溶解した後一夜放置し、同様に析出結晶を分別し、冷メタノール 75 ml で洗い第 2 回付加物 33.5 g を得た。ロ液に尿素 68 g を加えて同様に析出結晶を分別後メタノール 75 ml で洗い、第 3 回付加物 3.0 g を得た。ついでさらに尿素 188 g を加えて析出結晶をロ別後メタノール 150 ml で洗い、第 4 回付加物 0.5 g を得た。最後のロ液を水で 3 倍容としエーテルで尿素非付加物を抽出し、水洗、乾燥後エーテルを同様に除去して尿素非付加物 73.0 g を得た。尿素付加分別各フラクションの収量および色度を Table 4 に示し

た。また分別各部の性質を調べるためにその諸特数を測定した結果も **Table-4** に示した。尿素非付加部のモノマー、ダイマー、二次生成物の分離は試料エステルをカセイカリ加水分解後 Evans ら¹⁰⁾ の方法に従って行なった。

3.2 加熱着色リノール酸メチル尿素非付加部の薄層クロマトグラフィーによる分離

3.1 で得た加熱着色リノール酸メチル尿素付加部をさらに分別し着色物質の組成と構造を知るために薄層クロマトグラフィーで分離し、分別各部の平均分子量と共役ジエン量を測定した。薄層クロマトグラフィーは Camag 社製のバインダーなしのシリカゲル D-O を使い、これを 30 枚のクロマト用ガラス板にそれぞれ 0.50 mm の厚さに塗布した。展開剤には *n*-ヘキサン:エチルエーテル=7:3(vol/vol) を使い、添加点から上昇法で 10 cm 展開させた後、その 1 部を濃硫酸で発色させて試料の展開点を求め、これによりそれぞれ各クロマト板上のフラクション (スポット) を五つに分割した。シリカゲルより各区分の分離はエーテルで行ない、エーテル液は無水ボウ硝で乾燥後、窒素気流中でエーテルを留去した。薄層クロマトグラフィーによる分別各フラクションの着色については視覚的には R_f 値の低いほど強いことが認められた。平均分子量は Mechrolab 社製の Vapor Pressure Osmometer Model 301 A のを使い、37°C でベンゼンを溶媒に使用して求めた。薄層クロマトグラフィーで分離した各フラクションの R_f の値、平均分子量、および共役ジエン量を **Table-5** にフラクション 1, 2 の元素分析結果を **Table-6**、また薄層クロマトグラフィーのヨウ素発色物のアタゴ光学製 Ozmer 6 型デンシトメーター分析結果を **Fig-4** に示した。各フラクションの赤外線吸収スペクトルを Perkin Elmer 社製 Model 237 型赤外分光分析器で試料を塩化ナトリウムにはさんで 0.05 mm の薄層として測定したが、各フラクションの 2,500~4,000 cm^{-1} および 900~1,000 cm^{-1} のスペクトルを **Fig-5** に示した。

3.3 芳香族化とベンゼンカルボン酸への酸化

加熱によってリノール酸メチルが環状構造を持つよう

になったか否かを検討するために Scholfield らの方法¹¹⁾ で尿素非付加部の芳香族化とベンゼンカルボン酸への酸化を行なった。

3.3.1 芳香族化 加熱リノール酸メチル尿素非付加物 5.00 g を四塩化炭素 50 ml に溶解した後 N-ブロムサクシニミド 3.08 g を加え 1 hr 還流する。未反応の N-ブロムサクシニミドをろ別し (1.85 g)、ついで四塩化炭素を留去する。つぎにアンプルにジメチルアニリン 8.5 ml とともに移し、封管して 130°C にて 1 hr 加熱する。反応液をアンプルから取り出し、ペンタン-ヘキサン (1:1, vol/vol) 100 ml で分液漏斗に移し、20% 塩酸 50 ml で洗浄し、ついで 5% 塩酸で 8 回洗い、最後に水洗し、無水ボウ硝で乾燥する (これをペンタン-ヘキサン可溶部とする)。20% 塩酸洗浄の際にペンタン-ヘキサン溶液に不溶の物質 (ペンタン-ヘキサン不溶部) が生成するのでこれはエーテルで抽出し同様な操作をする。両部分から減圧下、溶媒を除去し、ペンタン-ヘキサン可溶部と不溶部おのおの 4.54 g, 0.43 g を得た。両部の日立製作所製 EPS-2 型紫外分光光度計による紫外部吸光スペクトルを **Fig-6** に示した。

3.3.2 ベンゼンカルボン酸への酸化 上述のようにして得た環化ペンタン-ヘキサン可溶部 4.54 g をカセイソーダ 9.53 g を水 160 ml に溶解したものに加え 120°C で 2 hr 還流する。ついで過マンガン酸カリウム 46 g を徐々に添加する。添加し終わったらエタノールを加えて

Table-5 Mean molecular weight and conjugated diene (%) of TLC fraction of urea non adduct.

TLC fraction	1	2	3	4	5
R_f ($\times 100$)	13	25	53	66	85
Conj. diene (%)	7.76	8.31	7.74	6.54	5.00
Mean molecular wt.	793	612	680	435	375

Table-6 Elemental analysis of TLC fraction.

TLC fraction	1	2
C (%)	70.37	72.27
H (%)	10.22	10.74
O (%)	19.41	16.99

Table-4 Characteristics of heated methyl linoleate divided by urea addition.

Characteristic		Yield (g) (wt%)	GLC element (%)	I.V.	Conj. diene (%)	A.V.	Epoxy V. (%)	OH V. (%)	S.V.	Carbonyl V. (m eq/kg)	XYZ chrom. 10 mm cell			Column chromato.		
Fraction											x	y	Y	Mono- mer	Dimer	Sec. prod.
Urea* adduct	F.1	18.0 (14.06)	62.72	133.7	5.24	0.72	0.99	0.68	196.3	900	0.364	0.397	84.08	—	—	—
	F.2	33.5 (26.17)	66.84	134.7	6.22	0.76	0.47	0.70	196.2	582	0.421	0.450	71.98	—	—	—
Urea non adduct**		73.0 (57.03)	17.59	94.3	7.07	1.50	0.30	0.97	194.9	569	0.527	0.407	29.52	18.47	33.82	48.30

*F.3: Yield 30 g (2.34%), GLC Element 6.27%, I.V. 92.0 F.4: Yield 0.5 g (0.39%)

**Mean molecular weight: 638

Fig. 4 Densitometric analysis of TLC of urea non adduct.

Fig. 5 Infrared spectra of TLC fractions.

Fig. 6 Ultraviolet spectra of urea non adduct and aromatized matter.

剰の過マンガン酸カリウムを還元する。ついで塩酸で酸性とし、酸性亜硫酸ナトリウムを使用した過マンガン酸カリウム当量の 10% 増量である 40.6 g 加えた後、液を食塩飽和としてからエーテル抽出を行なう。水洗後無水ボウ硝で乾燥し、減圧下エーテルを留去して室温で固体の物質 1.75 g を得た。ついでこの物質を 1 mmHg の

Fig. 7 Infrared spectrum of aromatized material.

減圧下 180°C で昇華精製を行ない、第 1 回昇華精製で 0.402 g を、第 2 回および第 3 回精製でおのおの 0.280 g および 0.080 g の白色物質を得た。この物質の融点は 126.3~130.3°C であった。またこの物質の赤外線吸収スペクトルを Fig. 7 に示した。

4 考 察

4.1 リノール酸メチル加熱時の特数変化について

リノール酸メチル加熱時の特数変化は大豆油の場合に比して激しいことが Fig. 1 および Fig. 2 からわかる。カルボニル価、水酸基価、エポキシ価、酸価の増加はきわめて激しく、絶対量も多いが特にエポキシ価は大豆油の場合よりも顕著である。共役ジエン量は加熱 3 hr くらいまで激しく増加するがそれ以後はほぼ一定値を示す。ケン化価はきわめて徐々にではあるが増加を示した。ヨウ素価は直線的に徐々に減少した。

4.2 リノール酸メチル加熱時の着色変化について

リノール酸メチルの加熱時の着色変化も大豆油の場合に比してきわめて激しく刺激純度を減じながら主波長 551 μ から加熱 8 hr で主波長 579.5 μ まで変化した (Fig. 3)。7 hr 加熱物の色度と主波長は大豆油を 240°C、7 hr 加熱したときの色度と主波長とほぼ一致していた。Fig. 3 から比視感度 Y は加熱 3 hr で極大を示し以後減少を示していたがこれは大豆油の場合と同じであった。4.1 で述べたように共役ジエン量が加熱 3 hr ころからだいたい一定値を示すようになることから、このときから後述のように二量体がジエン量と平衡して生成していることが考えられた。

4.3 加熱リノール酸メチル還元退色について

Table 3 と Fig. 3 からわかるように 8 hr 加熱したリノール酸メチルを水素化ホウ素ナトリウムで還元すると XYZ 色度で加熱 5 hr 程度のときの色度にまで退色する。水素化ホウ素ナトリウムで還元してもエポキシ基はあまり還元されないことがわかるが、このことは大豆油の場合でも同じであった。水素化アルミニウムリチウム還元は塩酸で過剰の還元剤を不活性化する際に重合が起こり、明白な着色が生じて色度評価には不適当であった。このことは Table 3 に示した水素化アルミニウム

リチウム還元物の共役ジエン含量の低下から明らかであった。**Fig-3**でわかるように水素化アルミニウムリチウム還元物の方が水素化ホウ素ナトリウム還元のものより刺激純度は低い主波長がかなり長波長側に寄っている。したがって水素化アルミニウムリチウム還元は退色の検討には大豆油の場合のように使用できなかった。なお水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウム還元物のカルボニル価が100 meq/kg程度あるが、これは試料保存中に生成したものと考えられる。

4.4 加熱リノール酸メチルの尿素分別結果について

尿素付加分別の結果は**Table-4**のとおりであるが、ガスクロマトグラフィーによる残存リノール酸メチル含量分析の項からわかるように第1, 第2尿素付加部はなお60~70%近くリノール酸メチルが存在するが第3付加部では6%に減少している。しかし実験操作上から尿素非付加部にもなお17%のリノール酸メチルが残存することがわかった。収量からみて第1, 第2付加物は多いが第3, 第4付加物となるにつれて量はきわめて少なくなり、尿素非付加量は57%ときわめて多いことがわかる。残存リノール酸メチルも後述の薄層クロマトグラフィー分析物の赤外線吸収スペクトルから考えて共役ジエン結合を持つものと思われる。**Table-4**ならびに**Fig-3**に示したように第1, 第2付加物、尿素非付加物の順に着色が強いこと、尿素に付加しにくいものほど着色していることがわかる。共役ジエン量も第1, 第2付加物、非付加物の順で増加している。ヨウ素価は第1, 第2付加物とほぼ同じであるが、尿素非付加物はかなり減少する。尿素非付加物は第3付加物とほぼ同じヨウ素価である。酸価は第1, 第2付加物は同じくらいであるが、非付加物では高い値を示している。エポキシ価は第1付加物は高い値を示しているが第2付加物では少なく、非付加物は第1付加物の約1/3である。水酸基は第1, 第2付加物はだいたい同じであるが非付加物は少し高い。カルボニル価は第1付加物では高い値を示しているが、第2付加物および非付加部では、第1付加物の1/2強で同じくらいの値を示している。ケン化価は第1, 第2付加物では変化はないが非付加物は少しそれより低い値を示している。平均分子量から考えて非付加物はダイマーであるが、またカラムクロマトグラフィーの結果からわかるようにその約1/2がダイマーがさらに酸化を受けた物質であることがわかる。

4.5 尿素非付加部薄層クロマトグラフィー分別結果について

Table-5から明らかなように R_f 値が最も大きいフラクション5は本質的にモノマーであって多少ダイマーの混入が考えられる。フラクション4もモノマーとダイマーの混合物であると考えられる。フラクション1, 2, 3は本質的にダイマーからなっているがフラクション1には

トリマーの存在が考えられる。共役ジエン量については R_f の最も大きいフラクション5が最も少なく、これよりフラクション4が多く、 R_f の低いフラクション1, 2, 3はだいたい8%である。この薄層クロマトグラフィーは極性の強い物質ほど R_f が小さいから、同じダイマーであっても極性基が多いものほど着色に強く関係していること、またトリマーも同様に強く着色に関与していることが考えられる。

また R_f の小さい物質の方が極性が強いことは薄層クロマトグラフィー各フラクションの元素分析の結果(**Table-6**)からも明らかである。**Fig-5**に示した赤外線吸収スペクトルについて、フラクション3と4で 984 cm^{-2} 付近に特に強い吸収がみられるが、 948 cm^{-1} 付近にもフラクション1および2に比して、やや吸収があることから、この部分は*cis-trans*共役二重結合に基づく 988 cm^{-1} の吸収と*trans-trans*共役二重結合に基づく 982 cm^{-1} の吸収が重なっているものと考えられ、このフラクションでは*cis-trans*共役二重結合がかなり存在するものと思われる。また孤立*trans*二重結合に基づく 965 cm^{-1} の吸収がかなり強いので孤立*trans*二重結合が存在することがわかる。フラクション1, 2については 948 cm^{-1} の吸収は少ないが $980\sim 965\text{ cm}^{-1}$ に幅の広い吸収がみられるから、このフラクションには*trans-trans*共役二重結合と孤立*trans*二重結合が存在することがわかる。 $3,500\text{ cm}^{-1}$ の吸収はフラクション1が最も顕著であり、 R_f の低い着色の強い物質ほど水酸基含量が多いことを示していた。 $3,020\text{ cm}^{-1}$ の吸収はフラクション5では非常に鋭いが R_f 値が低くなるとしだいに弱くなり、フラクション3ではショルダーとなる。さらにフラクション2では弱くなり、フラクション1ではほとんどわからなくなってしまう。 $3,020\text{ cm}^{-1}$ の吸収についてWheeler^{12), 13)}は非共役*cis*型二重結合に基づくものと報告しているが R_f 値の低い強着色物質ほどこの吸収の減少を示したため、および上述の $1,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収から考えて、着色の強い物質ほど非共役*cis*型二重結合の*trans*化、共役化およびエポキシ化が起きていることがわかる。またこれらの反応と平行してダイマー化およびトリマー化が進行し、共役二重結合の活性 α -メチレンのケトン化や水酸化基が起こっているものと思われる。

4.6 尿素非付加部中の環状構造について

Fig-6のUVスペクトルからわかるように尿素非付加部(A)では環状構造の存在は明らかではないが、この物質を芳香族化処理した物質中ペンタン-ヘキサン可溶部(B)には 280μ に芳香環の存在による吸収が見られる。しかし芳香族化操作中塩酸洗浄の際に重合したと考えられる物質Cでは 280μ に吸収は見られなかった。昇華精製物の赤外線吸収スペクトル(**Fig-7**)およ

び融点から考えてベンゼン-ジ-, トリ-, テトラ-カルボン酸のいずれかであると考えられる。この物質はイソオクタンに不溶でエーテルおよびアルコールに可溶であった。尿素非付加物 5 g (平均分子量 638) から環化物約 0.3 g が得られたことから、環化物をピロメリット酸と仮定すれば尿素非付加物中ダイマー 7 個中 1 個が環状構造を持つものと考えられる。

4.7 加熱着色と化学的構造との関係について

リノール酸メチル加熱着色物が尿素非付加部に集まること、薄層クロマトグラフィー分析での R_f の低い部分に多いこと、薄層クロマトグラフィー分別物の分析結果から考えてリノール酸ダイマーおよび量的には少ないと思われるがトリマーでかつ極性基を有する物質が強く着色に関与していると考えられる。加熱リノール酸メチルの尿素付加分別フラクションの分析結果から考えて共役ジエン結合が着色に強く関係し、これはおもに *trans-trans* 型共役二重結合であると思われる。エポキシ価、カルボニル価が無色の尿素付加第 1 フラクションに多く、着色の強い尿素非付加物が少ないこと、又尿素非付加部の薄層クロマトグラフィー分別物の赤外分光分析から、濃着色物ほど $3,020\text{ cm}^{-1}$ の非共役 *cis* 型二重結合の吸収が消失していることから、これら官能基も共役ジエン結合と共役して初めて呈色作用を発揮すると思われ、このことは第 1 報¹⁾ の結果と一致している。ダイマーについては別報²⁾ の結果から炭素-炭素鎖で結合していてダイマーの 1/7 程度は Diels Alder 付加的にシクロヘキセン環を形成していると考えられる。また尿素非付加部の分析結果から水酸基はダイマー 2 個に 1 個、エポキシ基はダイマー 10 個に 1 個、カルボニル基はダイマー 3 個に 1 個の割合であると考えられ、カルボキシル基は新たに生成したものはほとんどないものと考えられる。また尿素非付加部はモノマーがなお 18% 程度存在し、また水酸基 1 個程度を有するダイマーが約 33% で残りの 48% がダイマーがさらに極性基を有するように酸化された二

次生成物質で特に着色に関与しているものである。したがって上記の官能基数の割合から考えて二次生成物質は水酸基およびカルボニル基各 1 個を持つものと考えられ、熱安定性から考えてカルボニル基はおもにケトンであると推測される。またこれら水酸基、カルボニル基も前述のように *trans-trans* 型共役二重結合と共役位置にあると考えられる。トリマーもまた同様に着色に関連していると思われるが薄層クロマトグラフィーの分析結果から考えて二次生成物部の半量はトリマーであると考えられ、ダイマー酸化物とトリマーのいずれがより着色に関係しているかは今後の問題である。

本報告は昭和 40 年 4 月 2 日日本化学会大会で発表した。

(昭和 40 年 9 月 4 日受理)

文 献

- 1) 向井ら, 油化学, **14**, 292 (1965)
- 2) J.G. Keppler *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 308 (1959)
- 3) A.R. Johnson *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 453 (1961)
- 4) 太田ら, 油化学, **13**, 264 (1964)
- 5) F.A. Kummerow *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 689 (1961)
- 6) W.T. Robinson *et al.*, *Anal. Chem.*, **33**, 1030 (1961)
- 7) "Organic analysis", **1**, 137 (1953), Interscience Publishers Inc. N.Y.
- 8) E.N. Frankel *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 418 (1960)
- 9) S.W. Chiakin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 122 (1949)
- 10) C.D. Evans *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 130 (1961)
- 11) C.R. Scholfield *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 631 (1959)
- 12) D.H. Wheeler *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2379 (1959)
- 13) "Film Formation, Film Properties, Film Deterioration" p. 148. (1959), Interscience Publishers Inc. N.Y.